

Características geoquímicas de la formación de sales potásicas de Navarra (Eoceno superior). Comparación con la cuenca potásica catalana⁽¹⁾

por Laura ROSELL ORTIZ y Juan José PUEYO MUR

Departamento de Petrología y Geoquímica. Universidad de Barcelona.

RESUMEN

Se estudia la distribución de una serie de elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg) y minoritarios (Li, Rb, Sr, Fe, Br) en las sales de los yacimientos de la cuenca potásica navarra. Se insiste en un dispositivo de cubeta asimétrica, con acumulación marginal de las salmueras más densas, para explicar algunas anomalías en la distribución vertical de bromo dentro del yacimiento. Se concluye que, desde el punto de vista geoquímico, dicha formación evaporítica es semejante a su homóloga catalana, tratándose de sales marinas y básicamente primarias. Las paragénesis de silvinita «transformada» son secundarias. Su génesis a partir de carnalita se pone de manifiesto tanto desde el punto de vista petrográfico, como geoquímico y mineralógico.

ABSTRACT

Major and minor element distribution (Na, K, Ca, Mg, Li, Rb, Sr, Fe and Br) in salts of the navarrese potash basin is studied. An asymmetrical basin model, with marginal brine accumulation is emphasized to explain some anomalies in the vertical distribution of bromine inside the salt formation. This formation is very similar to its homologous in the catalonian basin, both being of marine and primary kind «Transformed» sylvinite parageneses are of secondary origin after carnallite, as can be proved by petrological, geochemical and mineralogical criteria.

(1) Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado con un «Ajut a la Recerca» de la C.I.R.I.T.

INTRODUCCION

La cuenca potásica de Navarra se integra dentro de la extensa formación evaporítica marina que, durante el Eoceno superior, se deposita en la cuenca del Ebro y que en su sector oriental constituye la cuenca potásica catalana.

El estudio sedimentológico, petrológico y geoquímico de la formación de sales potásicas de Navarra ha sido abordado en la tesis doctoral de Rosell Ortiz (1983). En el presente trabajo se ofrece una síntesis de las características geoquímicas de dicha formación y al mismo tiempo se establece una comparación de los resultados con los obtenidos por Pueyo Mur (1972, 1975a, 1975b, 1977) y Pueyo y San Miguel (1974) en la cuenca potásica catalana, según las cuales los materiales salinos en su conjunto son básicamente marinos y primarios.

ESTRATIGRAFIA DE LA FORMACION POTASICA DE NAVARRA

En trabajos anteriores (Rosell Ortiz y Orti Cabo, 1980, 1981-82; Rosell Ortiz, 1983) se describen las características generales de la formación de sales potásicas de Navarra, con especial atención a los aspectos petrológicos de la misma.

CUADRO I.—Medias y desviaciones típicas de los elementos analizados en las litofacies salinas de la cuenca potásica navarra.

	n ^o muestras	<u>Ca</u>		<u>Mg</u>		<u>K</u>		<u>Na</u>	
		\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n
Halita de muro	27	9021,3	3865,0	2642,5	1755,2	4241,2	2564,6		
Halita entre silvinita	16	8903,0	3791,3	4895,5	2803,0	12288,7	9076,3		
Halita entre carnalita	5	18995,8	4843,4	3541,8	641,0	877,0	276,7		
Halita de techo	13	26864,3	9558,6	5651,7	4253,7	271,6	165,5		
Silvinita	26	6748,4	4614,8	2018,7	1361,9			111226,6	57686,2
Silvinita transformada	7	17663,8	2597,8	4084,2	1428,2			159610,4	47941,2
Carnalita	17	13162,2	4921,7	62819,3	8026,8	117270,1	25397,9	80795,7	38605,6

	n ^o muestras	<u>Li*</u>		<u>Rb</u>		<u>Sr</u>		<u>Fe</u>		<u>Br</u>	
		\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n	\bar{x}	σ_n
Halita de muro	27	846,1	653,0	-	-	238,6	118,0	152,7	154,3	195,6	22,6
Halita entre silvinita	16	1317,3	944,8	-	-	110,0	45,8	678,6	425,5	266,0	53,8
Halita entre carnalita	5	974,6	148,5	-	-	49,8	8,6	605,8	144,8	279,4	14,2
Halita de techo	13	1029,9	354,3	-	-	76,3	32,1	1197,3	800,6	250,0	19,0
Silvinita	26	631,1	480,1	4561,6*	2832,1	56,7	30,8	382,9	275,3	1967,6	297,1
Silvinita transformada	7	1932,5	702,3	2761,1*	1232,6	51,1	10,1	677,4	178,2	738,2	151,2
Carnalita	17	1265,6	747,5	111,1	82,9	75,2	35,0	490,6	315,5	2885,9	345,6

* datos en ppb, el resto en ppm

- por debajo del límite de detección

en blanco, no se ha analizado

El estudio se ha centrado fundamentalmente en el yacimiento actualmente en explotación por la empresa Potasas de Navarra, S. A., situado pocos kms al Sur de Pamplona, donde la estructura de la mina ha permitido el muestreo sistemático de las distintas unidades que constituyen la formación. Muy resumidamente estas unidades o miembros, son, de base a techo, las siguientes: *a*) una capa anhidrítica basal (1 m); *b*) una unidad halítica (sal de muro, 10 m); *c*) una unidad potásica constituida por ciclos de silvinita-halita (2 m); *d*) un tramo halítico poco potente (sales intermedias, 0,5 m); *e*) una unidad potásico-magnésica integrada por ciclos de carnalita-halita (12 m); localmente las capas de carnalita se presentan transformadas a una litofacies secundaria de silvinita (silvinita transformada); *f*) una unidad de halita y lutitas alternantes (sales de techo, 50-75 m) y *g*) una unidad de lutitas lamina-das versicolores con niveles de anhidrita (margas fajeadas, o de techo, 50 m).

La base de la formación salina la constituyen margas marinas (m. de Pamplona) que en su parte superior tienen carácter euxínico. A techo, por encima de las margas fajeadas, se instala una formación detrítica arenosa (Areniscas de Galar o de Liédena).

MÉTODOS ANALÍTICOS Y RESULTADOS

Se ha realizado el análisis geoquímico de las distintas litofacies salinas de la formación evaporítica. Estas se refieren en el Cuadro I, donde se indica además el número de muestras analizadas en cada caso. En las figuras 2 y 3 puede verse la situación de las muestras analizadas en la columna general de la sucesión salina y en columnas de detalle del miembro potásico.

La determinación de Na, K, Li y Rb se ha realizado por fotometría de llama y la de Ca, Mg, Fe y Sr

CUADRO II. — Medias y desviaciones típicas de Ca, Mg, K, Rb, Sr, Fe y Br en las litofacies salinas de la cuenca potásica catalana (basado en PUEYO MUR, 1975).

	Ca		Mg		K			
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
Halita de muro	0,6925	0,4067	0,1476	0,2333	0,3585	0,5111		
Halita entre capas	1,012	0,4676	0,3402	0,1577	0,6764	0,6177		
Silvinita	0,59	0,7492	0,32	0,2499	20,96	10,1200		
Carnalita	0,37	0,3768	4,42	1,9297	13,1	5,7555		
Estériles	1,83	1,3210	1,17	0,8075	3,8	3,6522		

	Rb		Sr		Fe		Br	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
Halita de muro (*)	-		58,8	58,34	39,1	46,02	127,7	50,36
Halita entre capas (*)	-		107,1	54,64	696,6	606,07	275,7	58,70
Silvinita (*)	8,5	7,08	88,6	54,78	305,9	240,92	1067,2	431,42
	+(20-40)						+(2100-2600)	
Carnalita (*)	143,6	60,96	71,0		312,0	218,32	1608,5	631,36
	+(~300)						+(2000-3000)	
Estériles (*)	-		476,7	555,70	190,5	241,99	328,6	

* valores obtenidos para roca total, no para minerales aislados

+ valores calculados para minerales aislados (silvinita, carnalita)

- por debajo del límite de detección

por espectrofotometría de absorción atómica. En el caso del Li y del Rb la determinación se ha efectuado por barrido, con objeto de restar el fondo de emisión, continuo y de bandas espectrales, producido por los elementos mayoritarios.

El bromo se ha determinado por espectrometría de fluorescencia X utilizando tubo de Mo y cristal de LiF (200). Se ha utilizado como línea analítica la $K\alpha$ del bromo, efectuando un barrido entre 29 y 31°.

En el Cuadro I se resumen los valores medios y las desviaciones típicas obtenidos en las distintas litofacies para cada uno de los elementos analizados.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Elementos mayoritarios

Los elementos mayoritarios analizados han sido: Na, K, Mg y Ca. No se ha determinado Na en las halitas ni K en las silvinitas.

El Ca no supera, en general, el 2 % en las muestras analizadas, excepto en las sales de techo que muestran una media de casi 2,7 % y un máximo de 5 %. Este elemento procede fundamentalmente de la anhidrita (y de la polihalita en la sal de muro), que en las sales de techo puede presentarse en proporción elevada. En estas halitas superiores hay también una contribución a este elemento por parte de la dolomita, que puede llegar a ser bastante abundante (figs. 6b y 13a).

El contenido en Mg es algo más elevado en las halitas intercaladas entre carnalita y las de techo que en las halitas de muro y las intercaladas entre silvinita, y más elevado en las silvinitas transformadas que en las primarias. En el primer caso, este hecho puede deberse a la presencia de dolomita en las halitas superiores y quizá de una pequeña proporción de carnalita en las halitas asociadas a esta unidad potásica. En el caso de la silvinita transformada, el contenido más alto en magnesio se explica por el origen de esta variedad a partir de metamorfismo de disolución de car-

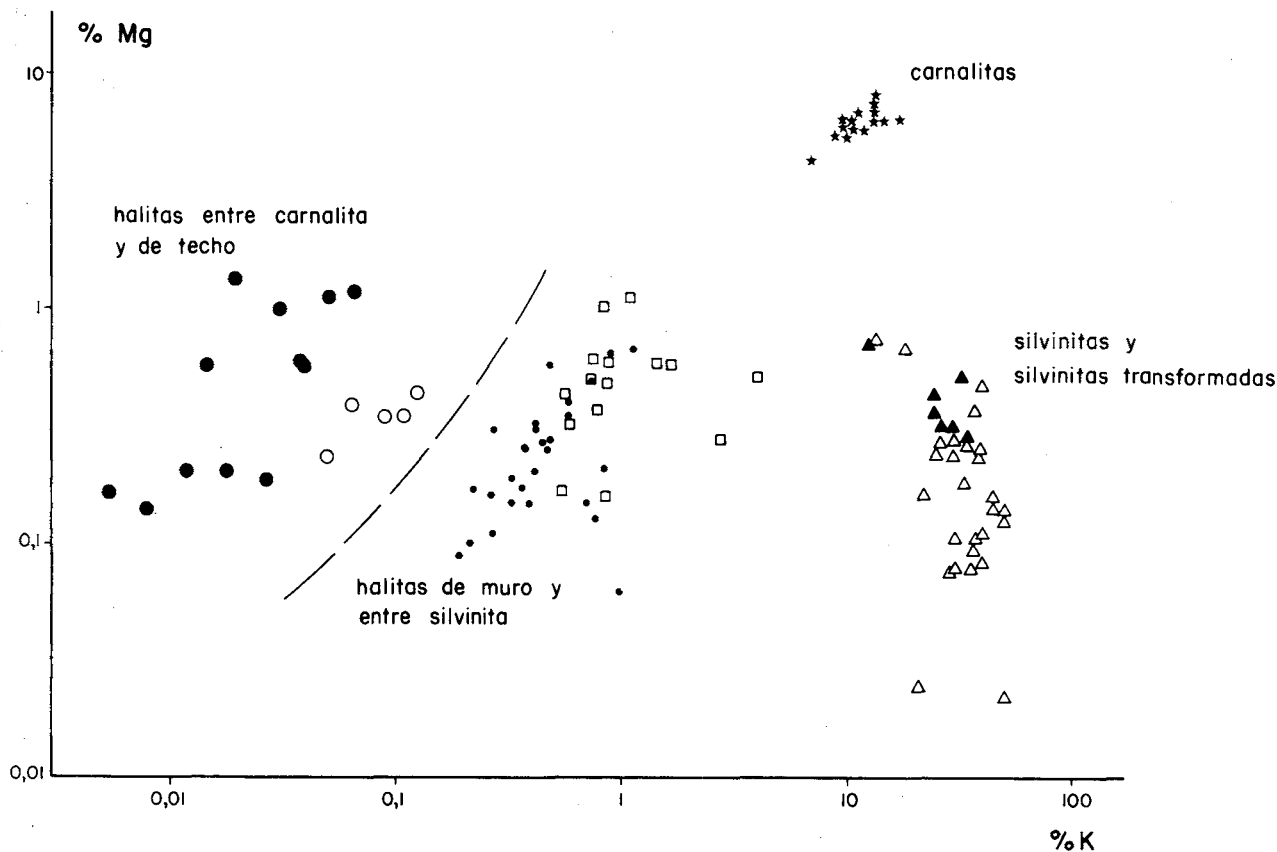


Figura 1.—Diagrama binario Mg/K de las muestras analizadas. La leyenda de esta figura es la que se ha utilizado en todos los diagramas que se presentan en este trabajo: círculos negros pequeños: halitas de muro; cuadrados: halitas situadas entre silvinita; círculos: halitas situadas entre carnalitas; círculos negros grandes: halitas de techo; triángulos: silvinitas; triángulos negros: silvinitas transformadas; estrellas: carnalitas.

nalita preexistente (fig. 1). Exceptuando la carnalita, el contenido en Mg no supera, en general, el 1 %.

El contenido en K es más alto en las halitas intercaladas entre silvinita, seguidas por las halitas de muro, que en las halitas de techo y entre carnalita (fig. 1). Destaca la buena correlación que presentan K y Mg en la sal de muro (fig. 1) donde se hallan asociados en forma de polihalita, y posiblemente también en las inclusiones de salmuera residual.

El contenido en Na de las silvinitas es muy variable: entre 1 y 21 %, mientras que en las silvinitas transformadas es más constante: 10-25 %. En las carnalitas varía entre 2 y 17 %. En todos estos casos se halla fundamentalmente este elemento constituyendo halita.

Bromo

El trabajo de Boeke (1908), donde se estudia el comportamiento del bromo durante la cristalización a partir de salmueras cloruradas, ha constituido la base de los numerosos

trabajos posteriores dedicados al estudio de este elemento en las rocas salinas. Podemos destacar los de D'Ans y Kühn (1940), Kühn (1955, 1968), Valyashko (1956), Braitsch y Herrmann (1963), Holser (1966), Wardlaw (1968), Braitsch (1971), etc. Este elevado número de publicaciones queda justificado por el valor de este elemento como indicador geoquímico en la caracterización de las sales oceánicas, así como para dilucidar cuestiones genéticas de las sales cloruradas. Constituye también una herramienta geoquímica en la prospección de depósitos potásicos, y se ha utilizado incluso como método indirecto en la exploración de petróleo (Hite, 1970).

El bromo se halla en solución sólida reemplazando al cloro en la red cristalina de los minerales clorurados. El contenido en bromo de cada cloruro depende de la concentración de dicho elemento en la salmuera de la cual precipita. Esta relación constituye el «coeficiente de reparto» o de «distribución»: $b = \%$ en peso de Br en la fase sólida de una sal/ $\%$ en peso de Br en la fase líquida a partir de la cual ha cristalizado. La influencia de distintos factores como: temperatura, concentración de Br en la solución, presencia de $MgCl_2$ en la solución y presión, ha sido estudiada y considerada por diferentes autores (Tollert, 1956; Braitsch y Herrmann, 1963; Wardlaw, 1968; Braitsch, 1971).

En el caso de una salmuera marina, a medida que se produce la concentración de los elementos disueltos durante la evaporación, el bromo pasa de 65 ppm, en el agua marina

normal, a 50 ppm cuando se inicia la precipitación de la halita, y aumenta hasta 2.300 ppm previamente a la aparición de las primeras sales potásicas (Valyashko, 1956).

Diversos trabajos presentan cálculos de los coeficientes de distribución de los distintos cloruros, así como de sus respectivos contenidos en bromo y de la variación que estos experimentan a medida que va progresando la concentración.

En el caso de la halita, el contenido en bromo que le corresponde cuando inicia la precipitación es de 75 ppm (Braitsch y Herrmann, 1963; Holser *et al.*, 1968; el valor obtenido por Valyashko, 1956, es de 68 ppm). Sin embargo, la halita paragenética de la silvita, cuando empieza la precipitación de este último mineral, tiene un contenido en bromo de 200 a 250 ppm (250 ppm, Valyashko, 1956; 237 ppm, Braitsch y Herrmann, 1963; 200-250 ppm, Holser *et al.*, 1968).

En el yacimiento de Pamplona no ha sido posible analizar la halita en contacto inmediato con la anhídrita basal, pero es significativo que las muestras más bajas del paquete de sal de muro analizadas, bastante próximas ya a la capa sulfatada, presenten contenidos elevados en bromo (180 ppm). Por otro lado, los valores promedio de bromo que presenta esta litofacies (195 ppm) son bastante más altos que los obtenidos por Pueyo Mur (1975a) en la cuenca potásica catalana. Este hecho está muy probablemente relacionado con la escasa potencia que presenta la sal de muro en el yacimiento navarro. Así, según Braitsch (1971), el grosor de la capa de halita que debería de precipitar correspondiendo a un tramo potásico de 11,5 m (2,9 m de silvinita — halita + 8,6 m de carnalita — halita) debería ser de unos 100 m. Una potencia menor que la citada para la capa halítica puede explicarse por diferencias en el área de distribución de las distintas litofacies, de modo que para la halita dicha área de distribución sería mucho más extensa que para las litofacies potásicas, hallándose éstas restringidas a una zona más reducida de la cubeta evaporítica. No obstante, este factor no explicaría suficientemente los altos valores de bromo hallados cerca de la base del tramo halítico de muro, y habría que imaginar quizás un mecanismo de transporte y acumulación de salmueras ya bastante concentradas hacia aquella zona de la cubeta («ombilic») donde posteriormente precipitarán las sales potásicas.

En lo que respecta a la silvita y la carnalita de precipitación primaria, Valyashko (1956) presenta los valores de 0,137 % a 0,266 % de bromo para la primera, y de 0,318 % a 0,544 % para la segunda. Según Kühn (1968) y Braitsch (1971) son de esperar en ambos casos valores superiores a 1.500 ppm, tanto si se han formado a partir de cristalización metaestable de salmueras marinas, como si ha habido descomposición térmica de la carnalita.

Los valores obtenidos en las muestras analizadas del yacimiento de Pamplona son de 2.500 a 2.900 ppm

para la silvita, y de 3.700 a 4.300 ppm para la carnalita. Estos valores corresponden a silvita y carnalita puras, es decir que los valores obtenidos en muestras de roca de silvita-halita y carnalita-halita han sido recalculados para el mineral potásico correspondiente a partir de los coeficientes de reparto de halita-silvita y halita-carnalita paragenéticas.

La variación del contenido en bromo a medida que va avanzando la cristalización salina puede visualizarse mediante los perfiles de bromo. Estos se obtienen representando gráficamente los valores que presenta este elemento a lo largo de una sucesión salina, e indican las variaciones de concentración que han existido durante el proceso de sedimentación. En el caso teórico ideal de precipitación a partir de salmueras sin influjos de agua fresca que compensen el agua evaporada, el contenido en bromo se incrementaría hacia la parte superior del perfil siguiendo una regla logarítmica (Kühn, 1968). No obstante, esta situación ideal puede sufrir muchas variaciones en cada caso concreto de modo que los perfiles irregulares son más frecuentes que los similares al perfil ideal (Holser, 1966). Raup y Hite (1978) relacionan los perfiles irregulares, con contenidos muy variables de cada muestra a la siguiente, con ambientes someros o cuencas pequeñas, con poca estabilidad en sus condiciones ambientales.

En la fig. 2 se presentan una serie de perfiles de bromo correspondientes al yacimiento potásico de Pamplona. En el primero (a) se indican los contenidos en bromo de todas las halitas de la formación, mientras que los dos restantes (b y c) corresponden a la unidad de silvinita y a la de carnalita, respectivamente. En estos últimos se ha representado separadamente los valores calculados para la silvita y la carnalita puras y los de los niveles halíticos asociados.

En la halita de muro (fig. 2a) se observa un claro incremento hacia el contacto con la silvinita, con una cierta disminución en la zona más próxima a la capa potásica.

En la unidad de silvinita (fig. 3) tanto las halitas paragenéticas de los niveles silvíticos como las halitas intermedias, presentan oscilaciones muy poco acusadas, excepto la parte superior de estas últimas. Los niveles silvíticos presentan muchas oscilaciones y los valores máximos se encuentran hacia la parte central. El decrecimiento hacia la parte superior estaría de acuerdo con el episodio de dilución correspondiente a la unidad de «sales intermedias», tramo halítico poco potente que separa las dos unidades potásicas (silvinita y carnalita). Las carnalitas presentan un máximo en su tercio inferior y muestran un decrecimiento hacia el techo. En las dos unidades potásicas se observa un

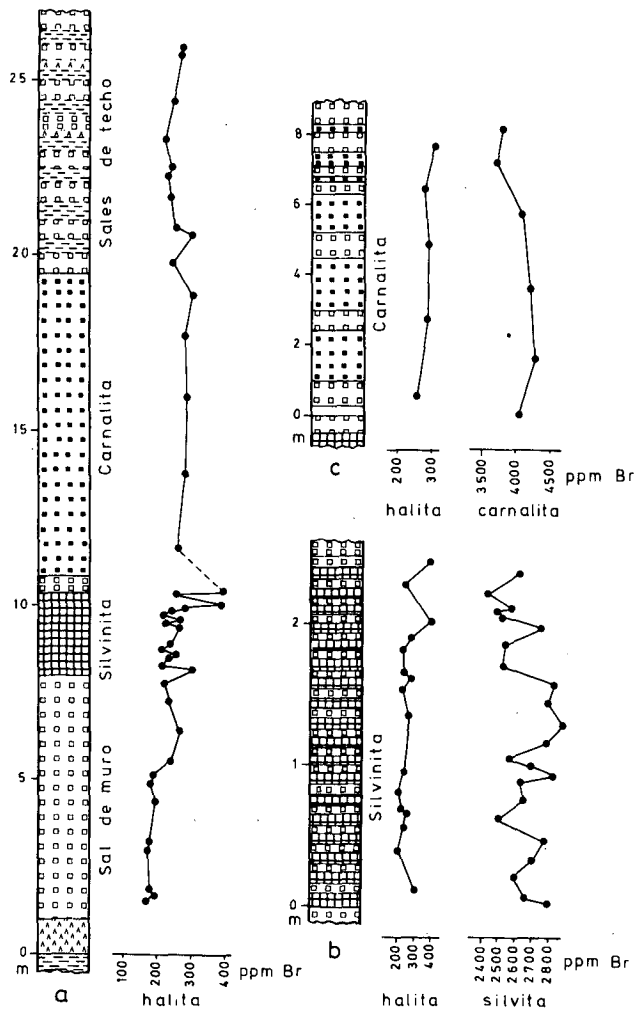


Figura 2. — Perfiles de bromo. a) Perfil de bromo de todas las halitas analizadas de la formación evaporítica. b) Perfiles de bromo en la unidad de silvinita; el de la izquierda corresponde a los ciclos de halita intermedia; el de la derecha corresponde al valor calculado para la silvita pura en las capas de silvinita. c) Perfiles de bromo en la carnalita; el de la izquierda corresponde a las halitas intercaladas; el de la derecha corresponde al valor calculado para la carnalita pura en las capas de roca carnalítica.

paralelismo entre los perfiles de las capas de halita intermedias y los de la silvita o la carnalita.

En las halitas de techo no se observa una disminución progresiva de los contenidos en bromo sino que éstos se mantienen altos, con algunas fluctuaciones. No se manifiesta pues, en el tramo analizado de esta unidad, una dilución efectiva del cuerpo de agua.

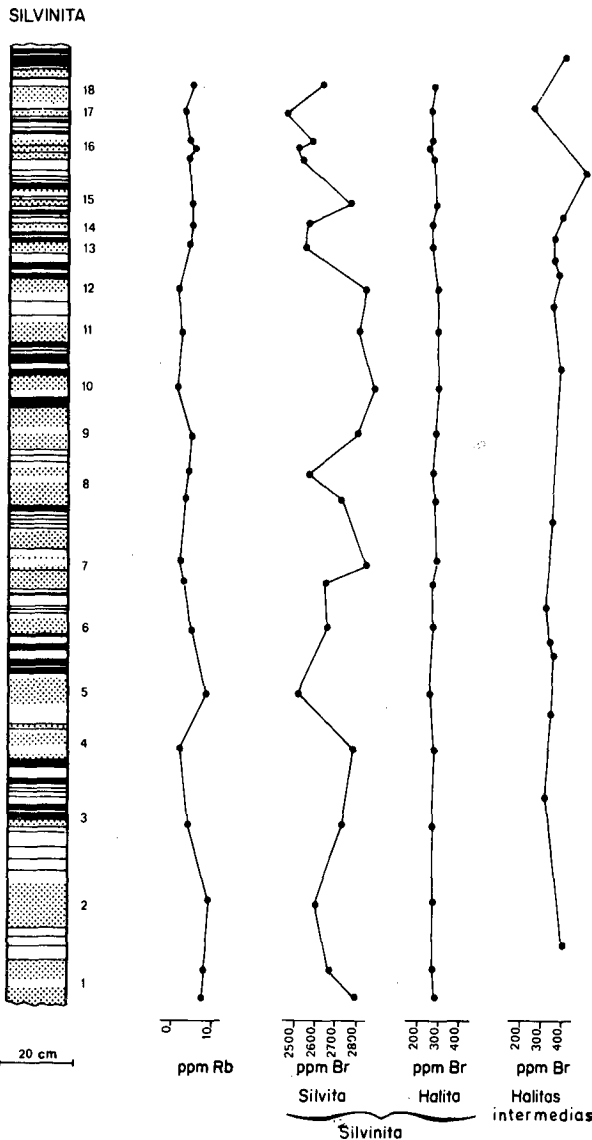


Figura 3. — Perfiles de bromo y rubidio en la silvinita. En las capas de silvinita (perfiles centrales) se ha calculado por separado el contenido en bromo de la silvita y de la halita paragenéticas. Se observa una cierta tendencia inversa entre los perfiles de rubidio y de bromo de la silvita.

Rubidio

El rubidio se halla en solución sólida en los minerales potásicos, especialmente en la carnalita (fig. 4), reemplazando al potasio. Al igual que en el caso del bromo, la cantidad de rubidio presente en una sal potásica está en función del contenido en este elemento de la salmuera original (Kühn, 1968; Wardlaw, 1968).

La distribución del rubidio entre las aguas madres y las sales potásicas no se conoce todavía en detalle

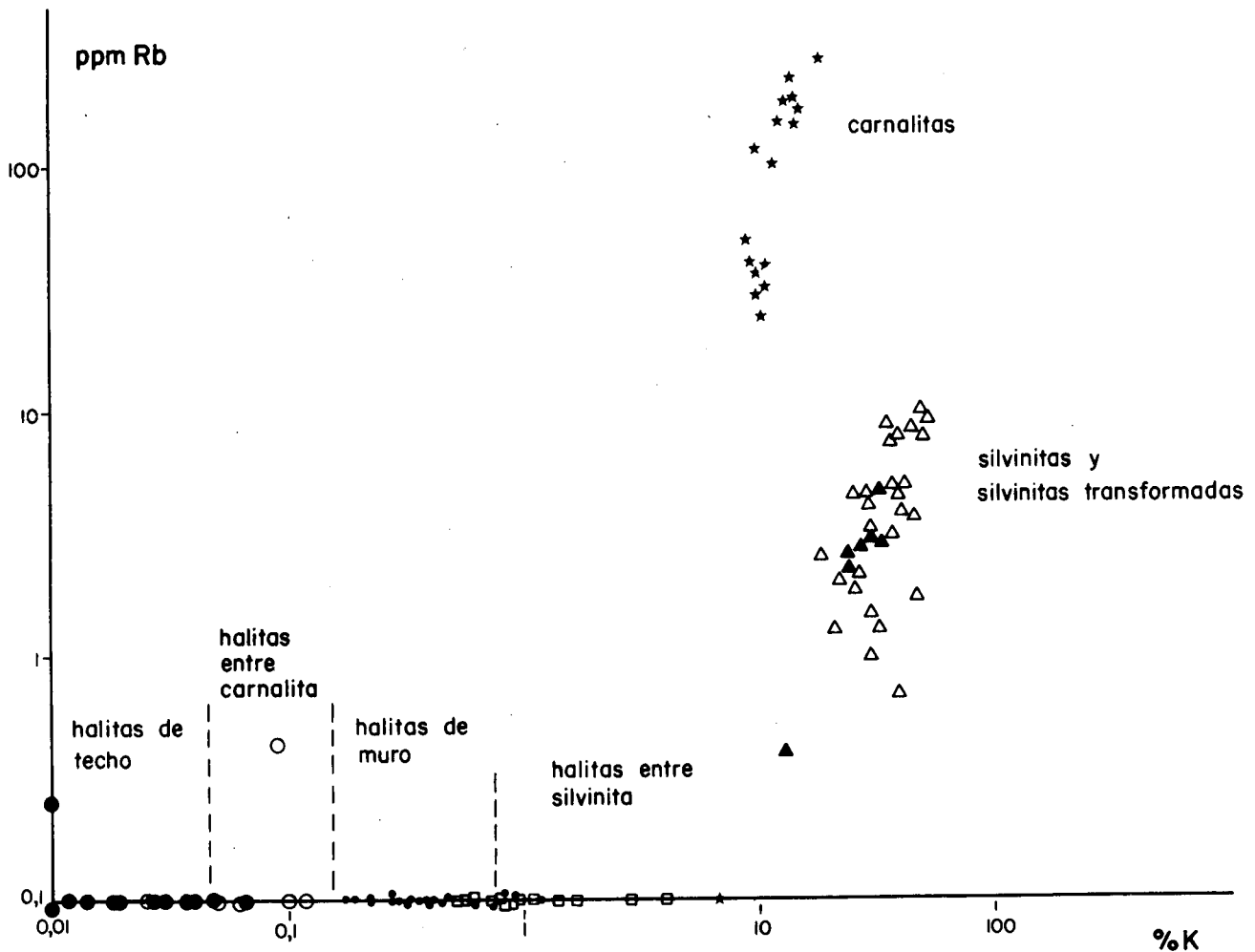


Figura 4.—Diagrama binario Rb/K en el que puede observarse la concentración de este elemento en los minerales potásicos, mientras que el contenido de las halitas es mínimo. (Ver leyenda en figura 1.)

siendo los valores que se citan en la bibliografía muy variables. Una amplia discusión sobre los factores que afectan al coeficiente de distribución de este elemento puede encontrarse en McIntire (1963), Braitsch (1966, 1971), Wardlaw (1968), Kühn (1968, 1972) y Schock y Puchelt (1971).

En el caso de la carnalita, la mayoría de autores están de acuerdo en que el coeficiente de reparto del rubidio tiene siempre un valor relativamente alto y un acusado coeficiente negativo de temperatura. Por este motivo, la cristalización progresiva de carnalita a partir de una determinada salmuera provocará el empobrecimiento de ésta en dicho elemento de modo que, en una secuencia evaporítica progresiva normal, el contenido en rubidio de la carnalita decrecerá de base a techo, es decir, de las capas más antiguas a las más modernas. En la columna de carnalita muéstreada en la zona de Undiano, el valor máximo de rubidio

corresponde a la muestra inferior; a partir de aquí los valores, aunque muy similares, experimentan un cierto decrecimiento progresivo y en la muestra superior se observa un aumento en el contenido. De acuerdo con la interpretación anterior, esta evolución podría corresponder a un aumento progresivo en la concentración a lo largo de casi toda la columna, con un inicio de dilución en la parte superior que coincidiría con el paso a las sales de techo.

En lo que respecta a la silvita, que según Braitsch (1966) tiene un coeficiente de partición aproximadamente igual a 2, Kühn (1968) opina que se producirá un decrecimiento lento en el contenido en rubidio de base a techo por ser el coeficiente superior a la unidad. Braitsch (1966) cree, por el contrario, que el coeficiente de distribución no es el único factor que determina el enriquecimiento o empobrecimiento de la salmuera en un elemento traza, sino que tam-

bién influye la proporción de cristales formados y de agua evaporada, y muestra el esquema de una secuencia primaria de silvinita donde se produce un incremento en rubidio de base a techo. En las silvinitas de la cuenca potásica navarra no se observa una tendencia clara en el contenido en rubidio (fig. 3) aunque el perfil de este elemento muestra una evolución ligeramente inversa respecto al perfil de bromo.

Los procesos de disolución y recristalización provocan un enriquecimiento en rubidio en la carnalita, mientras que en la silvita determinan un empobrecimiento en este elemento (Kühn, 1968; Wardlaw, 1968). Estos autores afirman que la silvita originada por alteración de la carnalita incluye una proporción de rubidio superior a la silvita primaria.

Si comparamos los valores obtenidos para el rubidio en el yacimiento navarro con los que presenta Kühn (1968) como característicos de las carnalitas primarias y secundarias o descendentes, y de las silvitas primarias y derivadas de la carnalita o secundarias, vemos que, por una parte, tanto la silvita primaria como la transformada presentan valores más bajos que los de Kühn. En cuanto a las carnalitas, algunas presentan valores coincidentes pero otras (zona de Undiano) muestran valores bastante más bajos. Los valores más altos corresponden a las carnalitas adyacentes a silvinitas transformadas y podrían explicarse por un enriquecimiento secundario.

El mencionado autor propone un criterio basado en los contenidos relativos en rubidio y bromo, para dilucidar el origen de carnalitas y silvitas (Kühn, 1968, p. 476). Aplicando este criterio al yacimiento de Pamplona (fig. 5), las carnalitas serían de origen primario, tanto por su contenido en bromo como por su contenido en rubidio (considerando los valores recalculados a carnalita pura). Las silvitas serían primarias respecto al rubidio, pero con un contenido muy bajo, y descendentes respecto al contenido en bromo, pero con valores altos, muy próximos en algunos casos al límite con los valores que se dan como primarios. En el caso de los yacimientos catalanes (Pueyo Mur, 1977) el comportamiento de la silvita es idéntico, mientras que la carnalita presenta contenidos algo inferiores en bromo y superiores en rubidio, que se situarían dentro del campo de las sales sometidas a procesos descendentes. No obstante, la aplicación de la «teoría de la descendencia» (Everding, 1907, véase Braitsch, 1971, p. 256) a los grandes depósitos salinos ha sido criticada por algunos autores. Así, para Borchert (1969) este tipo de procesos pueden tener gran importancia en ambientes continentales, mientras que en cuencas salinas oceánicas su importancia quedaría muy subordinada. Según Braitsch (1971), el

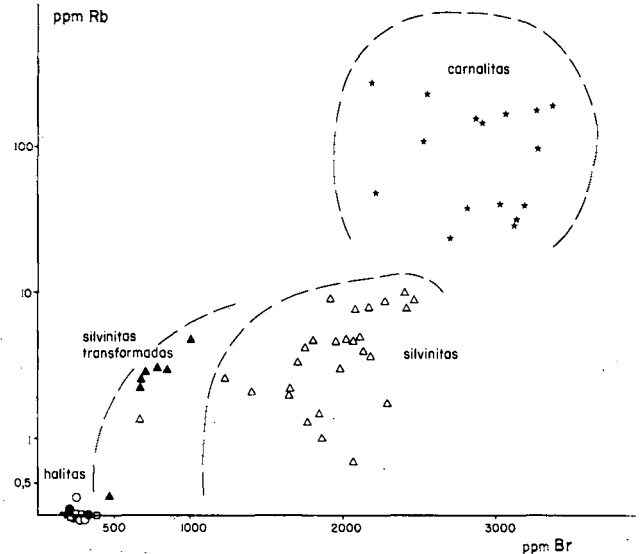


Figura 5.— Diagrama binario Rb/Br. Puede observarse que el contenido en ambos elementos es máximo en las carnalitas. (Ver leyenda en figura 1.)

proceso de redisolución de precipitados salinos en áreas marginales desecadas sólo sería posible en cuencas aisladas, inundadas periódicamente. Cree, por otra parte, este autor que es imposible la redeposición mecánica de la silvita y la carnalita y descarta la aplicabilidad de esta hipótesis a depósitos potásicos.

Hierro

Se acepta que, dado el escaso contenido en este elemento del agua marina, el hierro presente en los depósitos salinos tiene una procedencia continental (Kühn, 1968; Braitsch, 1971).

En la formación salina navarra, el hierro se halla fundamentalmente: *a*) en forma de pirita en la anhidrita basal; *b*) en los filosilicatos de la fracción lutítica; *c*) en forma de hematites y goethita en carnalitas y silvinitas; *d*) en la halita de la zona potásica; *e*) posiblemente también en la dolomita, que se presenta en proporción relativamente elevada en las sales de techo (fig. 6b).

Wardlaw (1968) atribuye la coloración rojiza que muestran la silvita y la carnalita a la presencia de inclusiones de hematites y goethita, aquella en forma de placas hexagonales y esta última en forma de fibras. En la carnalitas, las fibras de goethita se disponen, según este autor, en tres direcciones preferentes: (100), (110) y (110). Las placas de hematites se disponen preferentemente sobre la cara (001) de la

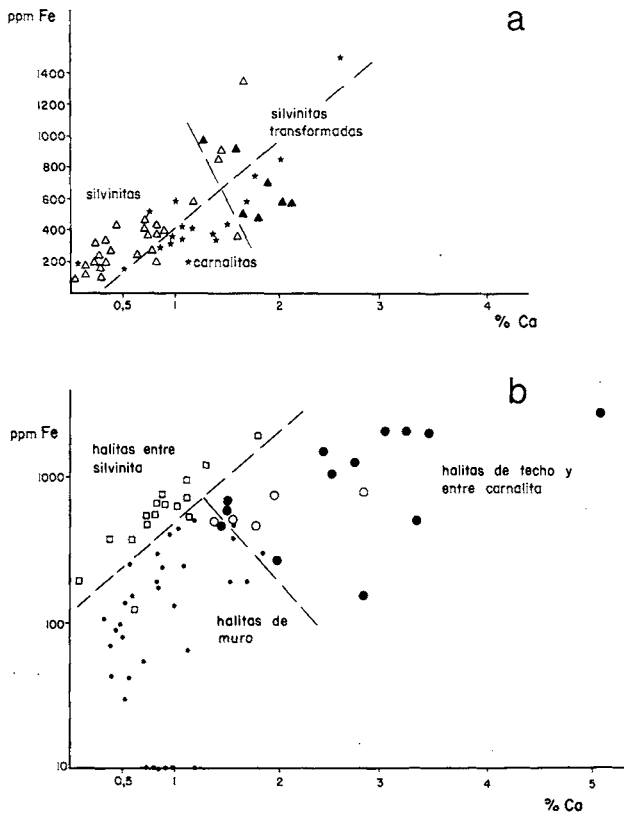


Figura 6. — Diagramas binarios Fe/Ca. En *a*) se representan las litofacies potásicas y en *b*) las halíticas. (Ver leyenda en figura 1.)

carnalita. En la silvinita, tanto las placas como las fibras se disponen a menudo sin orientación preferente, y generalmente en los bordes de grano.

En nuestro caso, hemos podido observar al microscopio óptico la presencia de placas de hematites y de fibras de goethita en la silvinita transformada (fig. 9). Las placas pueden ser hexagonales, redondeadas o irregulares, y tienen un diámetro máximo de 8 μm . Las fibras se disponen en dos direcciones preferentes, perpendiculares entre sí, y tienen una longitud de 10 a 20 μm . No hemos podido distinguir, al microscopio óptico, estas inclusiones en la silvinita primaria, debido a su pequeño tamaño, ni tampoco en la carnalita, debido al excesivo grosor de las secciones delgadas (sí se han podido reconocer sin embargo en preparaciones microscópicas de la cuenca potásica catalana, fig. 7). No obstante, la difracción de rayos X del residuo insoluble en agua de muestras de carnalita ha revelado la presencia de hematites y goethita. Por otra parte, el estudio al microscopio electrónico de este residuo así como de superficies de fractura de carnalita ha puesto de manifiesto la existencia de una red

tridimensional de fibras, asociadas a placas de morfologías redondeadas o hexagonales, en algunos casos (figs. 8, 10 y 11).

Para explicar los crecimientos orientados de la hematites en la carnalita se han propuesto dos hipótesis: *a*) la hematites se forma por desmezcla y oxidación del ion ferroso incluido como solución sólida en la carnalita; *b*) la hematites y la carnalita crecen simultáneamente formando epitaxia. Braitsch (1971) se inclina por esta última hipótesis y cree que la oxidación de un precipitado primario de Fe II debe ser un proceso sencillo y no necesariamente inducido por mecanismos metabólicos biológicos (acción de bacterias ferrooxidantes). En lo que respecta a las fibras de goethita, la orientación preferente y uniformidad de distribución que muestran en la carnalita sugieren, según Wardlaw (1968), que debe haber actuado uno de los dos mecanismos que se expresan en las hipótesis anteriores. Descarta este autor la posibilidad de inclusión en la carnalita de fibras de goethita preexistentes.

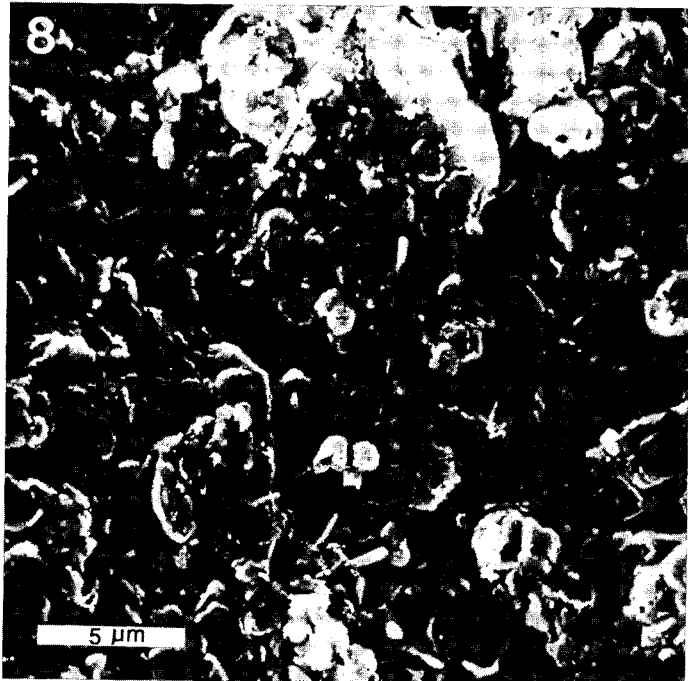
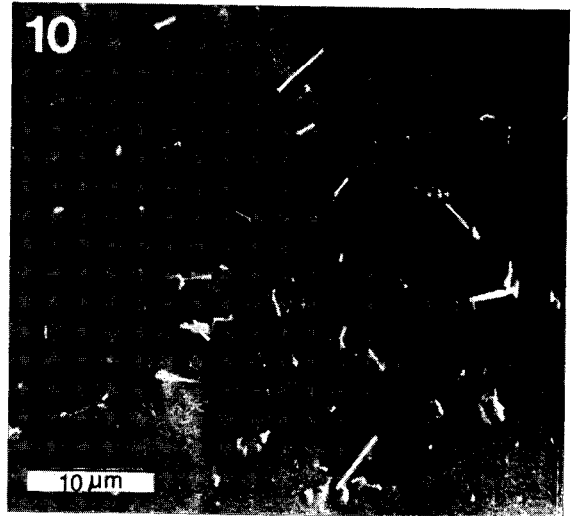
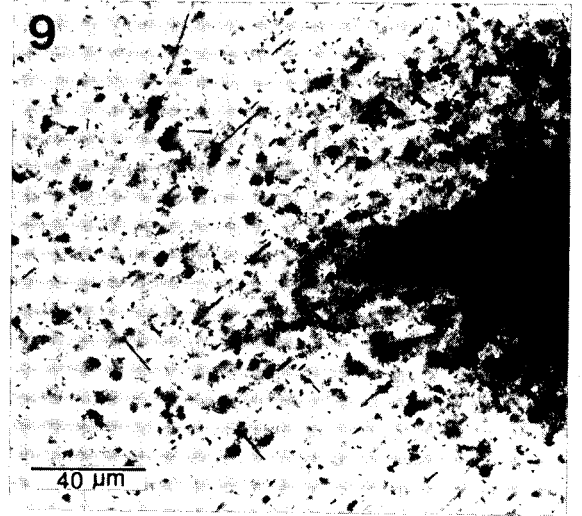
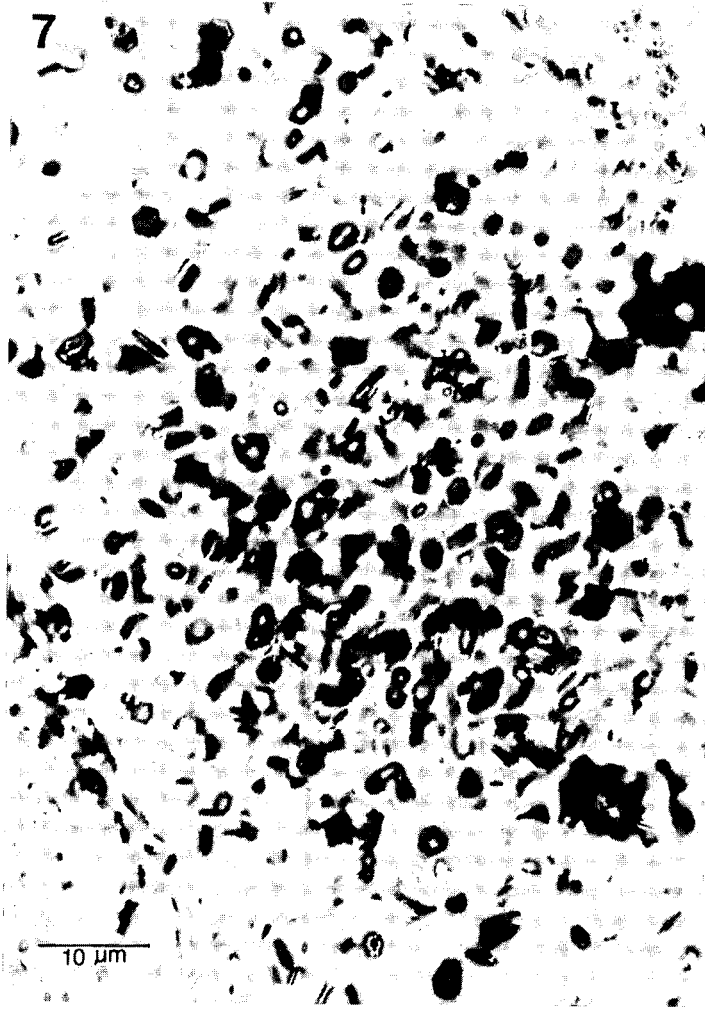
En lo que se refiere al contenido en este elemento de las distintas litofacies de la formación salina, las halitas de muro son las que presentan un contenido más bajo. Carnalitas y silvinitas presentan contenidos relativamente similares, siendo un poco más elevados en las carnalitas. Destacan los altos contenidos de la silvinita transformada y de las halitas intercaladas en la zona potásica. Son también especialmente elevados los contenidos de las sales de techo que, como hemos dicho anteriormente, parecen estar relacionados con la presencia de dolomita ferrosa.

Estroncio

Este elemento, además de concentrarse en la celestina (que puede hallarse en pequeñas cantidades) se presenta también incluido diadóticamente en los sulfatos cálcicos y, en menor proporción, en los cloruros. En las paragénesis salinas, los portadores más importantes de estroncio son: anhidrita, polihalita, celestina y, también, la halita debido al gran volumen en que normalmente se la encuentra (Kühn, 1968; Braitsch, 1971).

El estroncio se moviliza con gran facilidad en soluciones cloruradas y debido a este hecho presenta una migración secundaria importante. Se enriquece considerablemente en las zonas estériles y es, conjuntamente con el calcio, un indicador de percolación de salmueras sulfatadas (Pueyo, 1975b).

En las muestras analizadas del yacimiento navarro, las medias correspondientes a este elemento se sitúan,



en la mayoría de los casos, por debajo de 100 ppm. Así, carnalitas y silvinitas presentan contenidos relativamente similares y valores promedio entre 50 y 100 ppm. También la mayoría de las halitas presentan medias inferiores en general a 100 ppm (110 ppm en las halitas entre silvinita). Destaca el alto contenido en estroncio de la sal de muro, con una media de 238 ppm, que contrasta con el bajo contenido de las halitas de muro de la cuenca potásica catalana (media de 58 ppm).

En la fig. 12 puede observarse que la relación Sr/Ca varía en los diferentes tipos de halitas, y que pueden distinguirse tres campos: el de las halitas de muro, con contenidos máximos en Sr; el de las halitas entre silvinita, en situación intermedia, y el de las halitas situadas entre carnalita y de techo, desplazado hacia contenidos elevados en Ca. Como hemos dicho anteriormente, el alto contenido en Ca de las últimas halitas citadas está en relación con la elevada proporción de anhidrita, y también de dolomita, que presentan.

En lo que respecta a las silvinitas, la variedad transformada presenta una relación Sr/Ca más baja que las primarias (fig. 12b).

Litio

Este elemento está ligado fundamentalmente al material arcilloso (Stewart, 1963; Ronov et al., 1970) y se concentra también, según Stewart (1963), en las inclusiones residuales de salmuera, sobre todo en la zona potásica. Según Rankama y Sahama (1949) puede sustituir también al sodio en la halita.

←

Figura 7. — Láminas hexagonales de hematites dentro de un cristal de carnalita (luz paralela).

Figura 8. — Acumulación de láminas de hematites obtenidas por disolución de carnalita y sedimentación sobre el portamuestras. Se observan algunas fibras de goethita (SEM).

Figura 9. — Cristales aciculares de goethita orientados dentro de un cristal de silvinita. Además se observan plaquetitas hexagonales de hematites (luz paralela).

Figura 10. — Cristales aciculares (o fibras) de goethina observados en fractura fresca de un cristal de carnalita (SEM).

Figura 11. — Acumulación de fibras de goethita obtenidas por disolución de carnalita y sedimentación sobre el portamuestras. Se ha obtenido a partir de una muestra de carnalita amarilla (SEM).

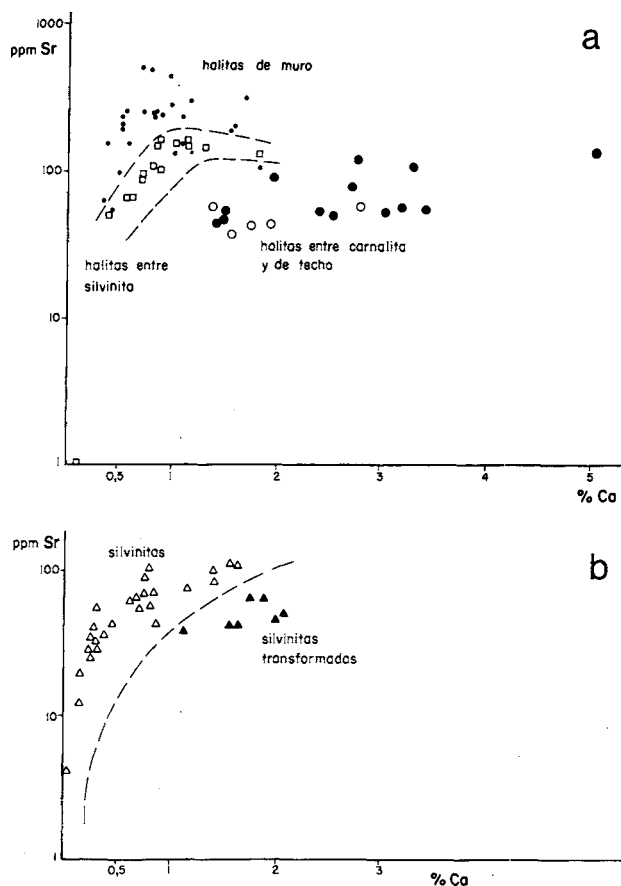


Figura 12. — Diagramas binarios Sr/Ca. En *a*) se representan las litofacies halíticas y en *b*) las dos litofacies de silvinita (primaria y transformada). (Ver leyenda en figura 1.)

El comportamiento geoquímico del Li^+ es parecido al del Mg^{++} , ya que ambos iones tienen una gran similitud de tamaños. Según Ronov et al. (1970) existe una acusada correlación positiva Li-Mg en ambientes salinos.

En las muestras analizadas del yacimiento potásico de Pamplona puede observarse muy bien dicha correlación Li-Mg (fig. 14), si exceptuamos la carnalita, debido a la presencia de magnesio como componente mayoritario, y la silvinita transformada que muestra los contenidos más altos en litio de todas las muestras analizadas (máximo de 3420 ppb). Este hecho podría ser debido a la presencia de una mayor proporción de arcilla en las muestras de transformada analizadas o a una relativa concentración de este elemento durante el proceso de alteración de la carnalita. Los valores promedio que hemos obtenido están comprendidos entre 800 y 2.000 ppb y son comparables al valor promedio de 5 ppm obtenido por Boyko (véase

Ronov et al., 1970) a partir de un gran número de muestras de rocas evaporíticas.

COMPARACION CON LA CUENCA POTASICA CATALANA

Ambas formaciones salinas, catalana y navarra, constituyen macrociclos evaporíticos de características muy similares, siendo la única diferencia destacable la potencia mucho más reducida que presenta la sucesión salina en la cuenca navarra.

Las características geoquímicas son también muy similares en los dos casos.

Elementos mayoritarios Los contenidos en Na, K, Ca y Mg son, en líneas generales, parecidos en ambas cuencas. La principal diferencia se encuentra en el caso del calcio para las muestras de estériles de la cuenca catalana, que presentan valores situados entre 1 % y 5 % de Ca (más de un 15 % de anhidrita + polihalita) y que se han originado por procesos de disolución posteriores a la sedimentación y relacionados con las fases de plegamiento que ha sufrido dicho yacimiento.

Los contenidos en K, Mg y, sobre todo, Ca son menores en las muestras de halita de muro de la cuenca potásica catalana que en la de Navarra. Este fenómeno afecta también a algunos elementos minoritarios, y es debido a los procesos diapíricos que afectan a la sal de muro en el yacimiento de Cardona de donde procede la mayor parte de las muestras.

Bromo La diferencia más significativa que presentan las dos cuencas en lo que respecta al bromo, se halla en la sal de muro (127 ppm de media en la cuenca catalana, 195 ppm en la navarra). Aunque el principal muestreo de esta litofacies en Cataluña se ha efectuado en el diapiro de Cardona y es posible que las muestras correspondan a niveles estratigráficamente más bajos dentro de esta unidad, la ausencia de valores bajos comparables en la parte inferior de la sal de muro de Navarra y la potencia considerablemente mayor de esta unidad en la cuenca catalana sugieren que en esta última cubeta se registra, a diferencia de la navarra, un aumento progresivo en la concentración de las salmueras a lo largo de la deposición de todo el paquete halítico inferior.

Para las halitas de la zona potásica, los valores promedio son prácticamente idénticos en ambas cuencas, siendo también del mismo orden en el caso de las sales potásicas (comparando los valores recalculados al

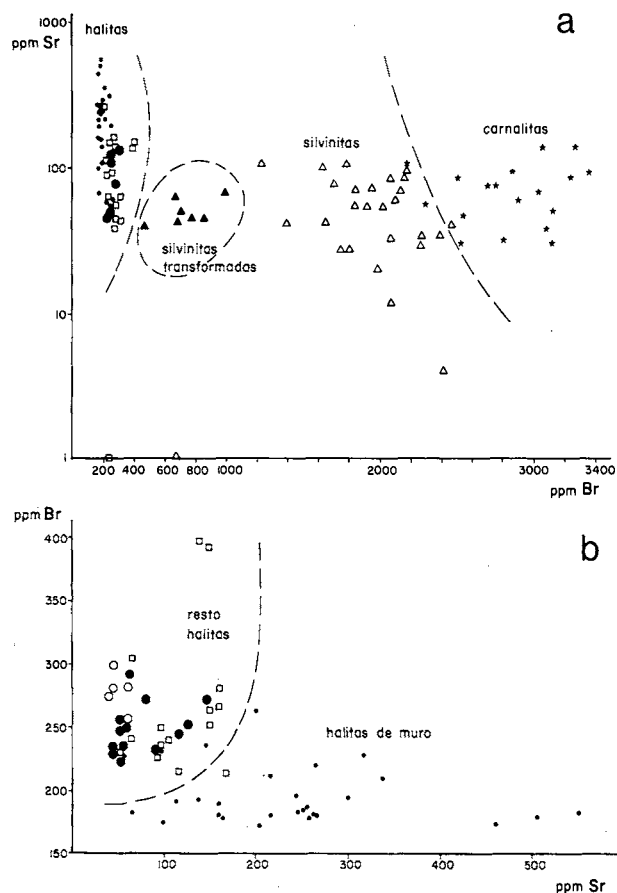


Figura 13. — Diagramas binarios Sr/Br. En a) se representan todas las litofacies evaporíticas de la formación, y en b) únicamente las halíticas. (Ver leyenda en figura 1.)

mineral potásico correspondiente), aunque algo superiores en las carnalitas de la cuenca navarra.

Rubidio Los valores obtenidos en ambas cuencas son similares, aunque ligeramente superiores en la catalana. Sin embargo, estas diferencias pueden depender, sobre todo en el caso de la carnalita, de la representatividad de los respectivos muestreos. La aplicación del criterio de Kühn (1968), basado en los contenidos relativos en Rb y Br de silvinita y carnalita, al yacimiento catalán da un origen descendente de las sales potásicas según los valores del Br, y del Rb en la carnalita, mientras que el contenido en Rb de la silvinita corresponde a un origen primario.

Hierro Los resultados obtenidos en las dos cuencas son relativamente comparables. Las principales diferencias se hallan en la sal de muro, que en la cuenca navarra tiene un contenido promedio cinco veces superior al de la catalana, y en la carnalita que también presenta una media más alta en la cuenca de Navarra.

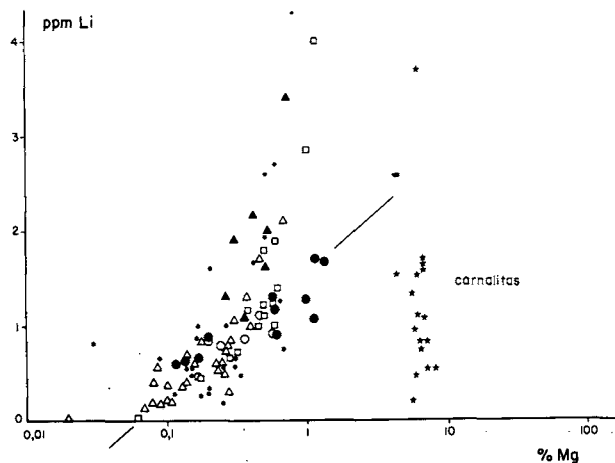


Figura 14. — Diagrama binario Li/Mg. Puede observarse la buena correlación que presentan estos dos elementos, excepto para las carnalitas y silvinitas transformadas (véase texto). (Ver leyenda en figura 1.)

En el caso de la sal de muro, la explicación puede ser la que ya se ha sugerido para otros elementos, es decir, que en los yacimientos catalanes el muestreo se ha realizado principalmente en el diapiro de Cardona, lo que supone un empobrecimiento en minerales de hierro (arcillas, hematites) producido a causa del diapirismo. Este empobrecimiento es considerable: 39 ppm de media en la cuenca catalana y 152 en la navarra. En el caso de la carnalita la diferencia no es tan acusada, y pueden haber intervenido, al igual que para el rubidio, problemas de representatividad.

Estroncio Los resultados obtenidos en las dos cuencas potásicas son bastante similares, especialmente en lo que respecta a las carnalitas y a las halitas intercadas entre la silvinita. En el caso de la silvinita los valores son también comparables, pero con una media más alta en la cuenca catalana.

La diferencia principal la encontramos, también para este elemento, en la sal de muro: 58 ppm de media en la cuenca catalana y 238 ppm en la navarra. El menor contenido en estroncio que presenta la halita de muro en la cuenca potásica catalana (así como en Ca y Fe) lo atribuimos también a un empobrecimiento en los elementos presentes en las fases insolubles (arcillas, sulfatos) debido a fenómenos diapíricos. Por otra parte, hay que destacar la existencia en la cuenca catalana de litofacies «estériles» que afectan a la zona de silvinita, relacionadas con zonas de percolación asociadas a fisuraciones existentes en áreas replegadas.

En estos accidentes, que por el momento se han detectado únicamente en Cataluña, se produce un acusado enriquecimiento en estroncio (476 ppm de promedio) e incluso en la relación Sr/Ca ($Sr \times 1000 / Ca = 24,4$), que es la máxima de todas las paragénesis de los yacimientos catalanes.

CONCLUSIONES

1) Toda la secuencia evaporítica de la cubeta potásica navarra es de origen marino, incluida la unidad halítica superior (sales de techo). En las muestras estratigráficamente más altas analizadas de la unidad halítica superior (relativamente bajas, no obstante, dentro de esta unidad) los contenidos en bromo siguen siendo bastante elevados, característicos de concentraciones próximas a la saturación en las sales potásico-magnésicas. No se refleja pues, en el tramo analizado, una dilución efectiva del cuerpo de agua.

2) La silvinita y la silvinita transformada manifiestan un comportamiento geoquímico distinto. Este hecho puede visualizarse en algunos de los diagramas binarios presentados (figs. 5, 6, 12 y 13) y es un factor más (junto a otros de tipo físico-químico, sedimentológico y textural) en favor de la hipótesis del carácter primario de la silvinita.

3) Las distintas unidades halíticas de la formación muestran también un comportamiento geoquímico diferente. Las halitas entre carnalita y de techo presentan características muy similares, y distintas de las halitas entre silvinita que, en algunos casos, tienen características próximas a la sal de muro (figs. 1, 6, 12 y 14). Estas diferencias en las halitas se manifiestan también en sus características petrológicas respectivas (Rosell Ortiz y Ortí Cabo, 1981-82; Rosell Ortiz, 1983) y están posiblemente controladas por la evolución que experimenta el quimismo de la salmuera a lo largo de la precipitación evaporítica.

4) El comportamiento anómalo que presenta la sal de muro con respecto al bromo estaría en relación con la escasa potencia que presenta esta unidad y que se explicaría por una distribución mucho más extensa de la litofacies halítica inferior respecto de las potásicas. El hecho de que en la parte inferior de la sal de muro se registren valores elevados en Br, lo atribuimos al transporte y acumulación de salmueras ya bastante concentradas hacia una parte marginal de la cuenca evaporítica, que posteriormente dará lugar a una cubeta potásica en disposición asimétrica. Esta asimetría de

la cuenca potásica navarra ha sido recientemente postulada por Ortí Cabo *et al.* (1984a, b, c) para explicar también la distribución de las capas potásicas en la cuenca así como la escasa potencia y la mineralogía de los sulfatos que presenta la sal de muro.

5) Las formaciones salinas de las cuencas potásicas de Navarra y Cataluña presentan características geoquímicas y mineralógicas casi idénticas.

La principal diferencia entre ambos yacimientos potásicos se encuentra en los contenidos en Fe, Sr y Ca, especialmente en la sal de muro, y podría explicarse a partir de los hechos siguientes: a) en la cuenca catalana prácticamente todo el muestreo de esta unidad se ha llevado a cabo bajo el Turó de Sant Onofre (Cardona) en donde, al tratarse de una zona diápirica, se ha producido una pérdida de materiales insolubles (arcillas y sulfatos) así como un enriquecimiento relativo en cloruros, por razones puramente mecánicas; b) la acusada diferencia de potencias entre las formaciones halíticas de muro de ambas cuencas puede suponer también diferencias de composición (menor contenido primario en arcillas o en sulfatos); c) un tercer factor, aunque menos importante, lo constituirían problemas de representatividad en el muestreo, y de carácter analítico, que pueden haber provocado pequeñas diferencias.

A pesar de que en la cuenca navarra el yacimiento está compartimentado por una serie de fracturas, mientras que en la cuenca potásica catalana las fracturas son sobre todo marginales, no se han detectado en Navarra litofacias «estériles» (con concentraciones de sulfatos enriquecidos en Sr) comparables a las que se hallan en los yacimientos catalanes.

La similitud de características geoquímicas entre ambas formaciones salinas, catalana y navarra, está en favor de la posibilidad de que existiera una sola cuenca evaporítica o, por lo menos, que se tratara de subcuencas comunicadas. En este sentido, el emplazamiento de los mantos pirenaicos, que ha provocado la división de la formación evaporítica en una parte autóctona (cuenca catalana) y una parte alóctona (cuenca navarra), constituye un grave obstáculo de cara a establecer la posible continuidad de la cuenca evaporítica surpirenaica del Eoceno superior.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Potasas de Navarra, S. A., que facilitó la toma de muestras en mina. Al Servicio de Análisis Químico de la Facultad de Geología, en donde se han efectua-

do la mayor parte de análisis químicos, por las facilidades para la utilización de material y aparatos. Al Laboratorio de Metalurgia de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Barcelona y al Instituto «Jaume Almera» del C.S.I.C. por la realización de los análisis de bromo. Al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Barcelona donde se ha realizado la observación mediante microscopio electrónico de barrido.

BIBLIOGRAFIA

- BOEKE, H. E., 1908: «Über das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagerstätten». *Z. Krist.* 45: 346-391.
- BORCHERT, H., 1969: «Principles of oceanic salt deposition and metamorphism». *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80: 821-864.
- BRAITSCH, O., 1966: «Bromine and Rubidium as indicators of environment during sylvite and carnallite deposition of the upper Rhine Valley evaporites». *2nd Symposium on Salt*, Cleveland, Ohio, Northern Ohio Geol. Soc., pp. 293-301.
- BRAITSCH, O., 1971: «Salt Deposits. Their Origin and Composition». Springer-Verlag, 297 p.
- BRAITSCH, O. und HERRMANN, A. G., 1963: «Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil I. Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 361.
- D'ANS, J. und KHÜN, R., 1940: «Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten». *Kali*, 34: 43, 59, 77.
- HITE, R. J., 1970: «Shelf carbonate sedimentation controlled by salinity in the Paradox Basin, southeast Utah». *4th Symposium on Salt*, Cleveland, Ohio, Northern Ohio Geol. Soc., pp. 48-66.
- HOLSER, W. T., 1966: «Bromide geochemistry of salt rocks». *2nd Symposium on Salt*, Cleveland, Ohio, Northern Ohio Geol. Soc., pp. 248-275.
- HOLSER, W. T.; WARDLAW, N. C. and WATSON, D. W., 1968: «Bromide in salt rocks: extraordinarily low content in the Lower Elk Point Salt, Canada» in *Geology of Saline Deposits*, Proc. Hannover Symposium (1968), Unesco, pp. 69-75.
- KÜHN, R., 1955: «Über den Bromgehalt von Salzgesteinen insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehaltes nicht primärer Hartsalze oder Sylvinites aus Carnallit». *Kali u. Steinsalz*, 1, h. 9:3.
- KÜHN, R., 1968: «Geochemistry of the German potash deposits». *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 88, pp. 427-504.
- KÜHN, R., 1972: «Combined evaluation of Br and Rb contents for the genetic characterization of carnallites and sylvite rocks» in *Geology of Saline Deposits*, Proc. Hannover Symposium (1968), Unesco, pp. 77-89.
- MCINTIRE, W. L., 1963: «Trace element partition coefficients: a review of the theory and application to geology». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 1209-1264.
- ORTI CABO, F.; PUEYO MUR, J. J. y ROSELL ORTIZ, L., 1984a: «Caracterización petrológica, mineralógica y geoquímica de algunas zonas de esterilidad en el yacimiento de

- Potasas de Navarra, S. A. (Berriain, Pamplona). Informe interno, Potasas de Navarra, S. A., 101 pp.
- ORTI CABO, F.; PUEYO MUR, J. J. y ROSELL ORTIZ, L., 1984b: «Some aspects of the evaporite deposition in the Upper Eocene South-Pyrenean Potash Basin (Spain)». *5 Congrès Européen de Sédimentologie* (I.A.S.), 9-14 Avril, Marseille. Abstract of the communication (Poster presentation), 2 pp.
- ORTI CABO, F.; PUEYO MUR, J. J. y ROSELL ORTIZ, L., 1984c: «Cuenca evaporítica (potásica) surpirenaica del Eoceno superior. Aportaciones para una interpretación deposicional». *Libro Homenaje a Luis Sánchez de la Torre* (en prensa).
- PUEYO MUR, J. J., 1972: «Estudio geoquímico preliminar de diversas muestras salinas de Sallent y Balsareny (Barcelona, España)». *Acta Geol. Hispánica*, 7 (2): 59-61.
- PUEYO MUR, J. J., 1975a: «Estudio petrológico y geoquímico de los yacimientos potásicos de Cardona, Suria, Sallent y Balsareny (Barcelona, España)». Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 351 p.
- PUEYO MUR, J. J., 1975b: «Distribución del estroncio en los yacimientos potásicos catalanes». *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 30: 5-10.
- PUEYO MUR, J. J., 1977: «El bromo y el rubidio como indicadores genéticos en las evaporitas de la Cuenca Potásica Catalana». *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 32: 77-86.
- PUEYO MUR, J. J. y SAN MIGUEL ARRIBAS, A., 1974: «Características petrológicas de las sales sódicas, potásicas y magnésicas de la Cuenca Potásica Catalana». *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 29: 23-49.
- RANKAMA, K. y SAHAMA, Th. G., 1949: «Geoquímica». Ed. Aguilar, 2.ª ed. (1962), 862 p.
- RAUP, O. B. and HITE, R. J., 1978: «Bromine distribution in marine halite rocks» in W. D. Dean and B. C. Schreiber, ed., *Marine Evaporites, SEPM Short Course no. 4*, pp. 105-123.
- RONOV, A. B.; MIGDISOV, A. A.; VOSKRESENSKAYA, N. T. and KORZINA, G. A., 1970: «Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle». *Geochim. Int.*, 7: 75-102.
- ROSELL ORTIZ, L., 1983: «Estudi petrològic, sedimentològic i geoquímic de la formació de sals potàssiques de Navarra (Eocè superior)». Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 321 p.
- ROSELL ORTIZ, L. y ORTI CABO, F., 1980: «Presencia de analcima y observaciones diagenéticas en la anhidrita basal de la cuenca potásica de Navarra (Eoceno superior, cuenca del Ebro, España)». *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 34: 223-235.
- ROSELL ORTIZ, L. y ORTI CABO, F., 1981-82: «The Saline (Potash) Formation of the Navarra Basin (Upper Eocene, Spain). Petrology». *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 35: 71-121.
- SCHOCK, H. H. and PUCHELT, H., 1971: «Rubidium and cesium distribution in salt minerals - I. Experimental investigations». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35: 307-317.
- STEWART, F. H., 1963: «Marine Evaporites (Data of Geochemistry)». *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 440-Y, 58 p.
- TOLLERT, H., 1956: «Die kinestische und stationäre Bestimmung von Lösungs-gleichgewichten leichtlöslicher Salze und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratationsenthalpien». *Zeitschr. physikal. Chemie, neue Folge*, 6: 242-260.
- VALYASHKO, M. G., 1956: «Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of bromine as genetic and prospecting criterion». *Geochemistry*, 6: 570-589.
- WARDLAW, N. C., 1968: «Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan». *Geol. Soc. Am. Bull.*, 79: 1273-1294.

Recibido, octubre 1984.